

Sb(Ⅲ)在蒙脱土、高岭土和针铁矿表面的吸附： pH 值和离子强度的影响^{*}

席建红^{1,2} 何孟常^{1**} 林春野¹ 张 平¹ 呼丽娟¹

(1 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京, 100875; 2 山西大同大学化学系, 大同, 037009)

摘 要 研究蒙脱土、高岭土和针铁矿在不同 pH 值与离子强度的条件下对 Sb(Ⅲ)的吸附及解吸行为。结果表明, 随 pH 值的升高, Sb(Ⅲ)的吸附减弱, 离子强度对 Sb(Ⅲ)在三种矿物表面的吸附影响较弱, 而矿物表面吸附的 Sb(Ⅲ)不易解吸。三种矿物对 Sb(Ⅲ)的吸附能力差别较大, 蒙脱土的吸附量远大于针铁矿和高岭土, 针铁矿的吸附量稍高于高岭土。

关键词 锑(Ⅲ), 吸附, 高岭土, 蒙脱土, 针铁矿, pH 值, 离子强度。

在环境样品中, Sb 主要以 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)形态存在。Sb(Ⅲ)极易水解, 因此, 在水溶液中很难有单独的 Sb^{3+} 的离子形态存在。在 pH 3—10 范围内, Sb(Ⅲ)的主要形态是 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 和 HSbO_2 中性络合物, 在强酸性介质条件下, SbO^+ 或 $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ 是主要的形态^[1,2]。多数研究者认为还原环境下, 在广泛的 pH 范围内, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 中性络合物是 Sb(Ⅲ)最稳定的形态^[3,4]。蒙脱土、高岭土和针铁矿是土壤和沉积物中的重要组分, 这些成分能有效地影响环境中的有毒物质的迁移、转化等过程。

本文探讨了蒙脱土、高岭土和针铁矿在不同 pH 值和离子强度的条件下对 Sb(Ⅲ)的吸附及解吸行为, 更好地理解矿物对环境中 Sb 的迁移转化过程的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

以针铁矿(Fluka 公司)、钙基蒙脱土(Sigma Aldrich 公司)和高岭土(Organics 公司)为吸附剂。针铁矿和高岭土的比表面积用 BET- N_2 吸附法(单点)测量, 分别为 $13.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。用甘油吸附法测得蒙脱土的比表面积为 $634.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

准确称量 0.274g 酒石酸锑钾(分析纯), 用去离子水溶于 100 ml 容量瓶中, 配成浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的储备液。在酒石酸锑钾的水溶液中, Sb(Ⅲ)除了以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 中性络合物的形态存在外, 还可能有酒石酸锑络合物的形态存在。当 Sb(Ⅲ)的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下时, 体系中 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的浓度远高于酒石酸锑络合物的浓度, 酒石酸锑络合物对吸附不产生影响。

1.2 吸附和解吸实验

吸附动力学实验 在一系列 50 ml 的聚乙烯离心管中, 加入一定量的吸附剂(高岭土和针铁矿为 500 mg, 蒙脱土为 80mg)和 20ml 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 Sb(Ⅲ)溶液, 用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 调节离子强度(I), 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 HCl/NaOH 调节悬浮液的 pH 值, 在 25℃ 下恒温振荡, 间隔一段时间取样, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20min, 上清液过 0.22 μm 硝酸纤维素膜, 测定 Sb 的浓度。

吸附实验 在 50 ml 的聚乙烯离心管中, 加入一定量的吸附剂(高岭土和针铁矿为 500 mg, 蒙脱土为 80 mg)和 20ml 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 Sb(Ⅲ)溶液, 用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 调节离子强度, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 HCl/NaOH 调节悬浮液的 pH, 在 25℃ 下恒温振荡 24h, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20min, 上清液过 0.22 μm 硝酸纤维素膜, 测定 Sb 的浓度。

2008 年 3 月 25 日收稿。

^{*} 国家自然科学基金项目(20777009); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418502)。

^{**} 通讯作者, Email: hemc@bnu.edu.cn

Sb(Ⅲ)吸附量的计算公式如下:

$$\% \text{Sb(Ⅲ)} = 100 \times ([\text{Sb(Ⅲ)}]_0 - [\text{Sb(T)}]_{\text{eqm}}) / [\text{Sb(Ⅲ)}]_0$$

式中, $[\text{Sb(Ⅲ)}]_0$ 是 Sb(Ⅲ) 的起始浓度, $[\text{Sb(T)}]_{\text{eqm}}$ 是吸附平衡后 Sb 的总浓度(Sb(Ⅲ) + Sb(V))。

解吸实验 在与 Sb(Ⅲ) 反应后的吸附剂中, 加入 20 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{MgSO}_4$, 于 25°C 下恒温振荡 12h, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20min, 上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 硝酸纤维素膜, 测定 Sb 的浓度。

所有实验做三个平行样, 并做空白对照。

1.3 分析方法

实验中所有 Sb 样品的测定均由 AFS-230 原子荧光光度计完成。

准确吸取 $1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ Sb 标准溶液(国家标准物质中心提供)0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 和 0.12ml, 置于 10ml 容量瓶中, 加入 2ml 5% 的硫脲 + 抗坏血酸溶液及 5ml 浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 HCl, 用纯水定容至 10ml, 配成 Sb 含量为 1, 2, 4, 8, 10 和 $12 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的标准系列溶液。测定时, 以 2% 的硼氢化钾和 0.5% 的氢氧化钾溶液做还原剂, 5% 的盐酸做载流液。样品的前处理与标准系列溶液相同。按上述方法对同一样品重复测量 6 次, 所得结果的变异系数为 0.08%。

2 结果与讨论

2.1 接触时间对吸附的影响

图 1 为 Sb(Ⅲ) 在 3 种矿物表面的吸附动力学曲线。Sb(Ⅲ) 在 3 种矿物表面的吸附反应均为快速反应, 反应最初的 30min 内, Sb(Ⅲ) 在矿物表面的吸附量达到矿物吸附总量的 90% 以上, 随后反应明显变慢, 快速反应发生在中高亲和力的吸附位, 慢速反应在低亲和力的吸附位。动力学实验表明, Sb(Ⅲ) 在 3 种矿物表面的吸附在反应最初的 24h 之内达到了平衡, 故选择平衡吸附时间为 24h。

2.2 Sb(Ⅲ) 在 3 种矿物表面的吸附等温线

图 2 为 Sb(Ⅲ) 在 3 种矿物表面的吸附等温线。在所研究的浓度范围内, 蒙脱土的最大吸附量为 $2625 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 针铁矿的最大吸附量为 $417 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 高岭土的最大吸附量为 $66 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明蒙脱土对 Sb(Ⅲ) 的吸附能力明显高于高岭土和针铁矿, 而针铁矿对 Sb(Ⅲ) 的吸附能力又高于高岭土。

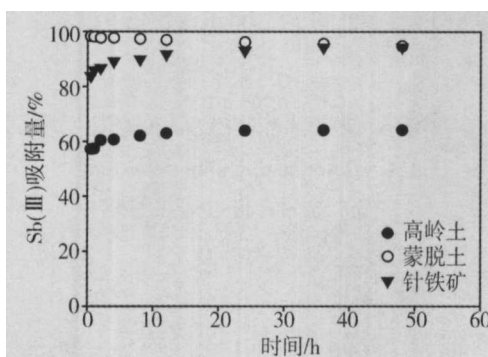


图 1 吸附时间对 Sb(Ⅲ) 在矿物表面吸附的影响

($I = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 6$)

Fig. 1 Adsorption of antimonite on minerals as a function of contact time

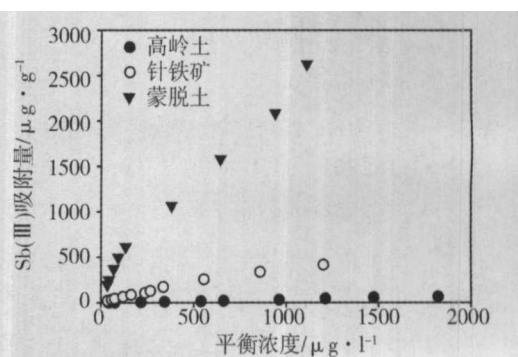


图 2 Sb(Ⅲ) 在 3 种矿物表面的吸附等温线

($I = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 6$)

Fig. 2 Equilibrium isotherms for antimonite on the minerals

在影响吸附的诸多因素中, 矿物本身的性质是一个重要因素, 比如矿物的比表面积、电荷零点和晶体结构等。本次研究中所用的高岭土为典型的 1:1 型矿物, 这类矿物层间没有阳离子, 层间的氢键联系力较强, 晶体单元(或晶层)之间的距离固定不变, 遇水不易膨胀, 因此, 不具有内表面, 其比表面积仅局限于外表面, 仅为 $15.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。蒙脱土为典型的 2:1 的层状硅酸盐矿物, 具有层间阳离子, 相邻晶层之间的联系力弱, 遇水易膨胀, 具有巨大的层间内表面, 其比表面积为 $634.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 针铁矿为环境中普遍存在的铁氧化物, 比表面积与高岭土接近, 为 $13.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 但表面羟基的活性比粘土矿物的要高。Sb(Ⅲ) 在蒙脱土上的吸附远高于高岭土和针铁矿, 这主要是因为蒙

脱土的比表面积远远高于其他两种矿物, 具有更多的吸附位点^[5]. 针铁矿的表面存在有丰富的羟基, 粘土矿物仅在矿物的边面上有少量羟基, 而蒙脱土对 Sb(Ⅲ) 的吸附量却远高于针铁矿, 这是由于本研究所用的蒙脱土的比表面积远高于针铁矿, 有更多的表面羟基参与了吸附反应.

2.3 Sb(Ⅲ) 的 pH-吸附曲线

图 3 为不同 pH 条件下 Sb(Ⅲ) 在高岭土、蒙脱土和针铁矿表面的吸附特性. 这 3 种矿物对 Sb(Ⅲ) 的吸附明显受溶液 pH 值的影响. 对于蒙脱土和针铁矿, 随着 pH 值的升高, Sb(Ⅲ) 在矿物表面的吸附逐渐减弱. 高岭土在 pH 4—7 之间 Sb(Ⅲ) 的吸附逐渐减弱, 在 pH 7—10 之间, pH 值的改变对吸附基本上没有影响, 这可能是由于形成了羟基-Sb(Ⅲ) 的层间络合物, 暴露在微粒边缘的羟基较易受溶液 pH 值变化的影响, 而位于微粒内部的层间的环境不易受溶液 pH 值变化的影响. pH 值对 Sb(Ⅲ) 在矿物表面吸附的负影响是由于碱性条件下溶液中的 OH⁻ 会与 Sb(Ⅲ) 竞争矿物表面的可吸附位. 文献表明^[6], Sb(Ⅲ) 沉淀的平均直径大于 1 μm, 未加矿物的空白对照实验在 pH 3—10 范围内溶液中 Sb(Ⅲ) 并未生成沉淀, 表面沉淀不会对矿物吸附起作用. 本研究在 pH 3—10 范围内, Sb(Ⅲ) 主要以 Sb(OH)₃ 中性络合物的形态存在, 矿物表面电荷性质的变化对吸附不会有影响.

2.4 Sb(Ⅲ) 的解吸

图 4 为不同 pH 条件下吸附在 3 种矿物表面的 Sb(Ⅲ) 的解吸特性. 矿物表面吸附的 Sb(Ⅲ) 的解吸量在 30% 以下, 表明矿物表面所吸附的 Sb(Ⅲ) 绝大部分不易被解吸, 这部分 Sb(Ⅲ) 与矿物表面的结合以内源络合为主^[7]. 在低 pH 条件下 Sb(Ⅲ) 解吸量较少, 而随吸附反应 pH 值的升高, 矿物表面 Sb(Ⅲ) 的解吸量略有增高. 3 种矿物表面 Sb(Ⅲ) 的解吸程度也有明显的差别, 高岭土表面 Sb(Ⅲ) 的解吸量最多, 针铁矿次之, 蒙脱土表面的 Sb(Ⅲ) 的解吸量最小, 在 15% 以下.

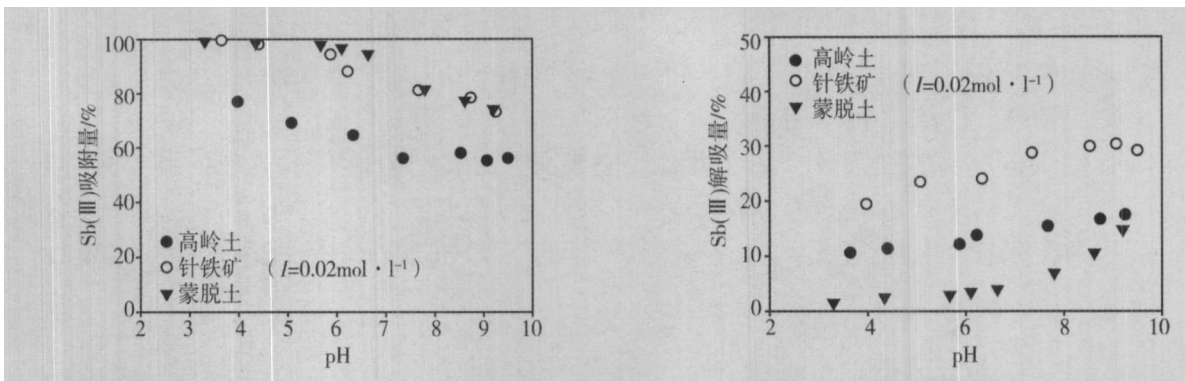


图 3 pH 值对 Sb(Ⅲ) 在矿物表面吸附的影响
Fig. 3 The effect of pH on the adsorption of antimonite on minerals

图 4 矿物表面吸附 Sb 的解吸
Fig. 4 Desorption of antimonite from the surface of minerals

2.5 离子强度的影响

图 5 为 pH = 6 时离子强度对 Sb(Ⅲ) 在矿物表面吸附的影响. 在 0.005 mol · l⁻¹ 到 0.1 mol · l⁻¹ 范围内, 离子强度对 Sb(Ⅲ) 在矿物表面吸附的影响不显著, 去除率变化幅度最大的为 5%, 吸附行为为不受离子强度的影响是内源络合的宏观证据^[8], 这证明了 Sb(Ⅲ) 与 3 种矿物的结合以内源络合为主.

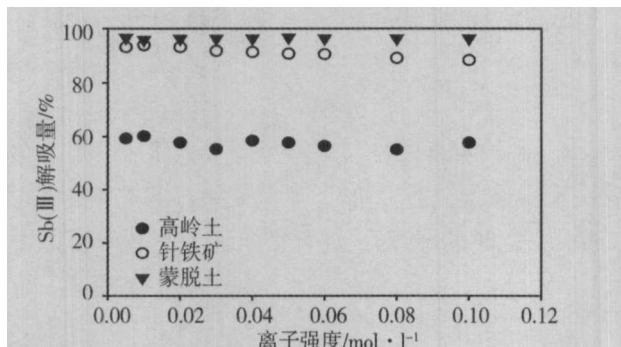


图 5 离子强度对 Sb(Ⅲ) 在矿物表面吸附的影响 (pH = 6)
Fig. 5 The effect of ionic strength on the adsorption of antimonite on minerals

3 结论

(1) Sb(Ⅲ)在 3 种矿物表面的吸附反应均为快速反应, 在反应最初的 24h 内吸附达到平衡.

(2) 3 种矿物对 Sb(Ⅲ)的吸附特性存在一定差异. 蒙脱土对 Sb(Ⅲ)的吸附量明显高于高岭土和针铁矿, 针铁矿对 Sb(Ⅲ)的吸附量稍高于高岭土.

(3) pH 值对 Sb(Ⅲ)在 3 种矿物表面吸附的影响显著, 随 pH 值的升高, Sb(Ⅲ)在矿物表面的吸附逐渐减弱. 离子强度对 Sb(Ⅲ)在 3 种矿物表面吸附的影响不显著.

(4) 矿物表面吸附的 Sb(Ⅲ)不易被解吸, 可以从宏观上判断其吸附作用机制可能为内源络合, 但还需要进一步的现代光谱分析如 EXAFS 作为判断其吸附模式的直接证据.

参 考 文 献

- [1] Filella M, Belzile N, Chen Y W, Antimony in the Environment: a Review Focused on Natural Waters II. Relevant Solution Chemistry [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, **59** (1-4): 265—285
- [2] Watkins R, Weiss D, Dubbin W et al., Investigations into the Kinetics and Thermodynamics of Sb (III) Adsorption on Goethite (α -FeOOH) [J]. *Colloid and Interface Science*, 2006, **303** (2): 639—646
- [3] Scheinost A C, Rossberg A, Vantelon D et al., Quantitative Antimony Speciation in Shooting-Range Soils by EXAFS Spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70** (13): 3299—3312
- [4] Buschmann J, Sigg L, Antimony (Ⅲ) Binding to Humic Substances: Influence of pH and Type of Humic Acid [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** (17): 4535—4541
- [5] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛等, 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响 [J]. *环境科学*, 2002, **23** (5): 109—112
- [6] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L, Competitive Sorption and Desorption of Heavy Metal by Individual Soil Components [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **140** (1-2): 308—315
- [7] 王永, 徐仁扣, As (Ⅲ) 在可变电荷土壤中的吸附与氧化的初步研究 [J]. *土壤学报*, 2005, **42** (4): 609—613
- [8] Hayes K F, Papelis C, Leckie J O et al., Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide-Solution Interface [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **125** (2): 717—726

ADSORPTION OF ANTIMONY (Ⅲ) ON MONTMORILLONITE, KAOLINITE AND GOETHITE: EFFECT OF PH AND IONIC STRENGTH

XI Jian-hong^{1,2} HE Meng-chang¹ LIN Chun-ye¹ ZHANG Ping¹ HU Li-juan¹

(1) State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China;

2 Department of Chemistry, Shanxi Datong University, Datong, 037009, China)

ABSTRACT

The adsorption and desorption of Sb(Ⅲ) on montmorillonite, kaolinite and goethite were investigated at different pH and ionic strength. Results indicated that Sb(Ⅲ) adsorption decreased with the increase of pH. On the other hand, the effect of ionic strength on Sb(Ⅲ) adsorption was slight. The desorption of Sb(Ⅲ) was low. The adsorption capacity of three minerals for Sb(Ⅲ) had significantly differences. The montmorillonite had much greater Sb(Ⅲ) adsorption capacity than the other two minerals. The goethite had slight greater adsorption capacity than kaolinite.

Keywords: Sb(Ⅲ), adsorption, kaolinite, montmorillonite, goethite, pH, ionic strength.